

09/853,314

6001 Chemical Abstracts, Columbus, Ohio, US
Vol.: 130 () 00-00-1998 No.: 2

XP-002176645

Page:

130: 11550h Herbicidal suspensions containing sulfonylureas for direct application to flooded rice fields. Nabeya, Yoshihiko; Kurotsu, Yukichi; Akiyama, Masaki; Yonemura, Shinji (Hokko Chemical Industry Co., Ltd., Japan) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 287,503 [98 287,503]** (Cl. A01N25/04), 27 Oct 1998, JP Appl. 97/44,890, 14 Feb 1997; 11 pp. (Japan). Aq. suspension formulations for direct spraying on flooded paddies comprise sulfonylurea herbicides and poly(vinyl alc.) of av. d.p. ≤ 2000 and degree of sapon. 69–90 mol%, a high–b.p. solvent, and water. Thus, 3 parts of polyvinyl alc. (av. d. p. 500, degree of sapon. 80.0–83.0 mol%) were dissolved in 44.8 parts water, and bensulfuron Me 1.4, thenylchlor 4.2, propylene glycol 5 parts were added, and the compn. was pulverized, and 3.6 parts of cyhalofop–Bu, previously dissolved in 25 parts ditridecyl phthalate and 10 parts Solvesso 150, were added. After mixing (5000 rpm, 20 min) 2% aq. xanthan gum soln. (3 parts) was added, and uniformly mixing the formulation gave a suspension with good stability. The suspension diffused well in paddy water and caused no damage to rice.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/853,314

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-287503

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.⁹
 A 0 1 N 25/04
 43/10
 47/36
 識別記号
 1 0 2
 1 0 1

F I
 A 0 1 N 25/04
 43/10
 47/36
 1 0 2
 E
 1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-46402

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-44890

(32) 優先日 平 9 (1997) 2月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000242002

北興化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本石町 4 丁目 4 番 20 号

(72) 発明者 鍋谷 佳彦

神奈川県平塚市真田656-4

(72) 発明者 黒津 裕一

神奈川県厚木市戸室 3-7-31 ハイッシルク103

(72) 発明者 秋山 正樹

神奈川県厚木市戸田2385番地 北興化学寮

(72) 発明者 米村 伸二

神奈川県厚木市岡田 1 丁目 8 番 11-205

(54) 【発明の名称】 湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤

(57) 【要約】

【課題】 農薬活性成分としてスルホニルウレア系除草活性成分および／または殺ヒエ活性を有する除草活性成分とポリビニルアルコール、高沸点溶剤および水よりなることを特徴とする湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】農薬活性成分としてスルホニルウレア系除草活性成分および／または殺ヒエ活性を有する除草活性成分とポリビニルアルコール、高沸点溶剤および水よりなることを特徴とする湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤。

【請求項2】請求項1のポリビニルアルコールが平均重合度2000以下でケン化度が69～90モル%であることを特徴とする湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、製剤を水で希釈することなく容器からそのまま水田に滴下することにより、散布でき、稲の移植前処理、移植同時処理、移植後処理のできる湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで、除草活性成分を水に懸濁して分散させた水性懸濁製剤についてはいくつか知られている。例えば、水溶解度が100ppm(25℃)以下の除草剤原体を界面活性剤を用いて水に懸濁分散させた水性懸濁製剤(特公平7-47521号公報)、10μm以下の微細な水難溶性除草活性成分を水に懸濁させ粘度が180～500センチポイズ(20℃)、初期の水面拡張速度が4.0cm/sec(20℃)以上、表面張力が25.0～31.0dyne/cm(25℃)の物理性を有する水懸濁水田用除草剤(特開昭62-87501号公報)、平均粒子径が0.5～5.0μm、水溶解度が100ppm(25℃)以下の除草活性化合物を界面活性剤を用いて水に懸濁させ、表面張力が36～65dyne/cm(25℃)の物理性を有する除草用水性懸濁製剤(特公平7-47522号公報)、除草活性化合物と界面活性剤、水からなり表面張力が35～65dyne/cm(25℃)の物理性を有する除草用水性懸濁製剤(特開昭62-289502号公報)、疎水性除草成分(ブタミホス)とポリビニルアルコールまたはアラビアガム、それに増粘剤、水よりなる水中油型懸濁状除草組成物(特開昭55-124708号公報)、融点が38～110℃のペースト状あるいは固体の水不溶性殺生剤、ポリビニルアルコール、水溶性増粘剤および水よりなる水性懸濁状殺生剤組成物(特開昭61-126001号公報)などがある。

【0003】しかし、これら従来技術をスルホニルウレア系除草活性成分を有する水性懸濁製剤に用いる試みは極めて困難性を伴うことが知られている。その原因の1つにスルホニルウレア系除草性化合物が非常に加水分解を受けやすく、特に水性懸濁製剤中では活性成分の分解が促進されることが挙げられる。この活性成分の分解防止を目的として特定のカルボン酸塩または無機酸塩を配

合する方法(特公平5-8164号公報)、水性懸濁製剤のpHを6以下にするか、スルホニルウレア系除草活性成分を鉱物質微粉とパラフィンワックスで微粉末とする方法(特開平5-105606号公報)、ポリアクリル酸誘導体を配合する方法(特開平6-219913号公報)が提案されている。しかし、これらの方法ではスルホニルウレア系除草活性化合物を水性懸濁製剤中で安定に保つには十分ではなく、スルホニルウレア系除草活性成分の活性が高いことによる稲に対する薬害を防止しうるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】水を分散媒とした湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤は、薬剤散布時に、水で希釈することなく容器からそのまま田面水に滴下できるため、安全性、経済性、省力化などの点で優れた剤型である。しかし、これまでのスルホニルウレア系除草活性成分を含有する湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤は、スルホニルウレア系除草活性成分の分解が著しく、製剤中に非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤などの界面活性剤を含むため、散布時、稲体へ薬剤が付着しやすく界面活性剤単独またはこれとスルホニルウレア系除草活性成分および／または殺ヒエ活性を有する除草活性成分との相乗的な作用による薬害が発生しやすくさらに田面水中での除草活性成分の拡散が不十分なため、除草効果が充分発揮されなかったりするなどの問題があった。

【0005】従って、従来の湛水下水田への直接散布用水性懸濁剤に代わって除草活性成分の安定性が高く、散布時における除草活性成分の水中拡散性が優れた、稲体に対して薬害のない水性懸濁製剤の開発が望まれており、本発明はこれらの要望に合致した湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤を提供せんとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、良好なる製剤安定性と水中拡散性の改善および薬剤の稲体への付着を防ぎ薬害を防ぐことを目的とし鋭意研究した。その結果、農薬活性成分としてスルホニルウレア系除草活性成分および／または殺ヒエ活性を有する除草活性成分と平均重合度2000以下、ケン化度が69～90モル%のポリビニルアルコールおよび水よりなる水性懸濁製剤がこれらの目的に合致し、優れた効果を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明で用いるポリビニルアルコールは、その重合度が2000を超えると製剤粘度が高くなりすぎて水中での拡散性が悪いなどの問題がある。またケン化度が69モル%未満では高温時にポリビニルアルコールの析出が著しくなり、90モル%を超えると水に対する溶解度が悪く散布時の水中拡散性が悪いなどの問題がある。よって重合度2000以下、ケン化度69～90モル%が最も適したポリビニルアルコールである。

【0008】また、本発明において使用しうるスルホニルウレア系除草活性成分とは、例えば、メチル=α-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-o-トルアート(ベンズスルホンメチル)、エチル=5-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-1-メチルピラゾール-4-カルボキシラート(ピラゾスルホンエチル)、1-(2-クロロイミダゾ[1, 2-a]ピリジン-3-イルスルホニル)-3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素(イマゾスルホン)、1H-ピラゾール-5-スルフォンアמיד、N-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)アミノカルボニル)-1-メチル-4-(2-メチル-2H-テトラゾール-5-イル)(アジスルホン)、1-([0-(シクロプロピルカルボニル)フェニル]スルファモイル)-3-(4, 6-ジメトキシ-2-ピリジニル)尿素(AC-140)、3-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1-[2-(2-メトキシエトキシ)フェニルスルホニル]-ウレア(シノスルホン)、3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(2-エトキシフェノキシスルホニル)ウレア(エトキシスルホン)などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらの1種または2種以上を併用しても何ら問題ない。

【0009】本発明に使用できる殺ヒエ活性を有する除草活性成分とは、例えば、フェノチオール、CNP、クロメトキシニル、ピフェノックス、ベンチオカーブ、エスプロカルブ、ジメピベレート、ブタクロール、ブレチラクロール、テニルクロール、メフェナセツト、ダイムロン、ジメタメトリン、オキサジアゾン、ピラゾレート、ピラゾキシフェン、ジチオビル、ピペロホス、ACN、シンメチリン、ピリブチカルブ、3-[4-クロロ-5-(シクロペンチルオキシ)-2-フルオロフェニル]-5-イソプロピリデン-オキサゾリジン-2, 4-ジオン(KPP-314)、ブチル(R)-2-[4-(4-シアノ-2-フルオロフェノキシ)フェノキシ]プロピオネート(シハロホップブチル)、N, N-ジエチル-3-メチルスルホニル-1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-カルボキサミド(CH-900)、S-(N(4-クロロフェニル)-N-イソプロピルカルバモイルメチル)-O, O-ジメチルジチオフォスファート(アニコホス)、メチル=2-[4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル]オキシ]-6-[1-(メトキシイミノ)エチル]ベンゾエート(KUH-920)、2-[2-(3-クロロフェニル)-2, 3-エポキシプロピル]-2-エチルインダン-1, 3-ジオン(MK-243)、4-(2-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4, 5-ジヒドロ-N-エチル-5-オキソ-1H-テトラゾール-1-カル

ボキサミド(NBA-061)、3-[1-(3, 5-ジクロルフェニル)-1-メチルエチル]-2, 3-ジヒドロ-6-メチル-5-フェニル-4H-1, 3-オキサジニ-4-オン(MY-100)、3-[2, 4-ジクロル-5-(2-プロポニルオキシ)フェニル]-5-1, 1-ジメチルエチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2(3H)-オン(オキサジアルギル)などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらの1種または2種以上を併用しても何ら問題ない。

【0010】なお、これらの化合物名は「農薬ハンドブック1994年版」(社団法人 日本植物防疫協会発行)に記載の一般名等である。

【0011】これらの除草活性成分の製剤中の含有量は除草活性成分の種類によって任意に変えることができるが、製剤中に0.1~60重量%の範囲で添加すればよい。

【0012】本発明に使用できるポリビニルアルコールとは、平均重合度2000以下、ケン化度が69~90モル%のものであればよく、例えば、クラレポバールPVA-405(株式会社クラレ製の商品名、平均重合度500、ケン化度80.0~83.0モル%)、クラレポバールPVA-210(株式会社クラレ製の商品名、平均重合度1000、ケン化度87.0~89.0モル%)、クラレポバールPVA-420(株式会社クラレ製の商品名、平均重合度2000、ケン化度78.0~81.0モル%)、クラレポバールL-8(株式会社クラレ製の商品名、平均重合度1000以下、ケン化度69.5~72.5モル%)などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらの1種または2種以上を併用しても何ら問題ない。ポリビニルアルコールの製剤中の含有量は、0.1~20重量%、好ましくは0.5~15重量%である。

【0013】本発明に使用できる高沸点溶剤としては、例えば、ソルベッソ150(エクソン化学株式会社製の商品名)、ハイゾールE、ハイゾールF(日本石油化学株式会社製の商品名)、カクタスソルベントP100、カクタスソルベントP150、カクタスソルベントP187、カクタスソルベントP200(日本鉱業株式会社製の商品名)、アルケン56N、アルケン60NH、アルケンL(日本石油化学株式会社製の商品名)などのアルキルベンゼン系溶剤、カクタスソルベント220、カクタスソルベントP240(日本鉱業株式会社製の商品名)、ソルベッソ200(エクソン化学株式会社製の商品名)、精製メチルナフタレン(住金化工株式会社製)、ジイソプロピルナフタレン(商品名「KMC-113」呉羽化学工業株式会社製)などのアルキルナフタレン系溶剤、イソパラフィン(商品名「アイソゾール300」日本石油化学株式会社製)、流動パラフィン、n-パラフィンなどのパラフィン系溶剤、ナフテゾール

(日本石油化学株式会社製)、Exssol(エクソン化学株式会社製の商品名)などのナフテン系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのエーテル系溶剤、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-1,3-ブタンジオールなどのアルコール系溶剤、N-メチルピロリドン、n-オクチルピロリドン、n-ドデシルピロリドンなどのアルキルピロリドン系溶剤、デュボンDBE(デュボン株式会社製の商品名)、フタル酸ジトリデシル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジイソデシル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジアルキル($C_{10} \sim C_{12}$)、トリメリット酸トリノルマルアルキル($C_8 \sim C_{10}$)、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリアルキル(C_9)、トリメリット酸トリイソデシル、アジピン酸ジオレイルなどの多塩基酸エステル系溶剤、オレイン酸イソブチル、ヤシ脂肪酸メチル、ラウリン酸メチル、パーム脂肪酸メチル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソトリデシル、ステアリン酸-2-エチルヘキシル、オレイン酸メチル、オレイン酸オクチル、オレイン酸ラウリル、オレイン酸デシルなどの脂肪酸エステル、ジアリルエタンを基本骨格とする芳香族炭化水素系溶剤、ハイゾールSAS-296(日本石油化学株式会社製の商品名)、トリアルリジエタンを基本骨格とする芳香族炭化水素系溶剤、ハイゾールSAS-LH(日本石油化学株式会社製の商品名)など、米ヌカ油脂肪酸メチルエステル、大豆油脂肪酸メチルエステルなどの植物油脂肪酸エステル、ナタネ油、大豆油、ヒマシ油、綿実油、コーン油などの植物油を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、また、これらの1種または2種以上を併用しても何ら問題はない。

【0014】高沸点溶剤の製剤中の含有量は、1~60重量%、好ましくは5~50重量%がよい。

【0015】また、必要に応じて助剤として、例えば増粘剤、消泡剤、凍結防止剤、防腐防バイ剤、除草活性成分の安定化剤などを用いることができる。

【0016】増粘剤としては、一般に使用されるものであればよく、例えば、キサンタンガム、トラガントガム、カゼイン、デキストリン、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム、コロイド性含水ケイ酸マグネシウム、コロイド性含水ケイ酸アルミニウムマグネシウム、含水無晶形二酸化ケイ素などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらの1種または2種以上を併用しても何ら問題ない。

【0017】また、消泡剤としては、シリコン系、脂肪酸系物質など、凍結防止剤としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなど、防腐防バイ剤としては、ソルビン酸カリウム、p-クロロメタ

キシレノール、p-オキシ安息香酸ブチルなど、除草活性成分の安定化剤としては、酸化防止剤、紫外線防止剤、結晶析出防止剤などを添加してもよいが、ここに例示した補助剤に限定されるものではない。

【0018】本発明の水性懸濁製剤は代かき作業時以降の水田が湛水状態であればよく水深には関係なく使用することができる。つまり田植え時のような土壌表面にわずかな水層が存在するような状態から水田全面に水深3~5cmの水を張った状態まで、土壌表面が乾ききった状態でなければ散布が可能であり、さらに灌漑水の入水時においても使用できる。田植えと同時に滴下処理をするような田植え時の水の少ない条件下であってもよく、処理すれば除草活性成分はある程度拡散し、その後の入水によってさらに均一となって十分な除草効果を発揮することができる。

【0019】また、稲の移植前、移植時、移植後の何れの時期においても散布することができる。さらに湛水直播水稲へも適用が可能である。

【0020】本発明の水性懸濁製剤の散布は原液をそのまま水に希釈することなく用いるか、あるいは少量の水を用いて2~5倍の高濃度希釈液とし水田に滴下処理を行えばよく、粒剤のように水田全面に均一散布する必要はない。散布は原液または高濃度希釈液を容器に入れて手振りするか、または加圧式散布機を用いて噴射または噴霧すればよい。さらに近年普及しているRCヘリコプターからの空中散布または滴下も可能である。また、灌漑水の流入に際して水田の水の取り入れ口(水口)で流入水に滴下処理を行い、流入水と共に水田に流し込んでよい。

【0021】本発明の水性懸濁製剤の単位面積当たりの施用量は特に制限はないが、散布作業労力及び経済効率の面より原液散布の場合は10アール当たり0.05リットルから2リットルの範囲であり、好ましくは0.1リットルから1.5リットルの範囲である。また、高濃度希釈液(2倍~5倍)での散布の場合は10アール当たり0.1リットルから6リットル、好ましくは0.2リットルから5リットルである。

【0022】

【実施例】次に、本発明の湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤の実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】なお、実施例中の部は、全て重量%を示す。

【0024】実施例1

水44.8部に平均重合度500、ケン化度80.0~83.0モル%のポリビニルアルコール(商品名「クラレボパールPVA-405」株式会社クラレ製)3部を溶解し、ベンズルフロンメチル原体1.4部、テニルクロール原体4.2部、プロピレングリコール5部を加え、ダイノミルKDL型(Willy A. Bacho

fen AG製)を用いて粉砕液の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ になるように微粉砕した。

【0025】なお、粉砕用メディアとしては直径0.7～1.2mmの硬質ガラスビーズを用いた。この粉砕液に、あらかじめフタル酸ジトリデシル25部とソルベッソ150 10部の混合液にシハロホップブチル原体3.6部を溶解したものに加え、TKオートホモミキサー(日本特殊機化工業株式会社製)を用い、5000rpmで20分間攪拌する。その後、2%キサンタンガム水溶液3部を加え、スリーワンモータ(HEIDON社製)を用いて均一に混合して水性懸濁製剤を得た。

【0026】実施例2～3
実施例1の製剤組成のうち、ポリビニルアルコール、高沸点溶剤を表1に示したとおりにした以外は実施例1に準じて調製し、水性懸濁製剤を得た。

【0027】実施例4
水69.4部に平均重合度1000、ケン化度87.0～89.0モル%のポリビニルアルコール(商品名「クラレポバールPVA-210」株式会社クラレ製)3部を溶解し、あらかじめJet-O-mixer(セイシン企業株式会社製)を用い、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ に微粉砕したビラゾルスルホンエチル原体0.6部とハイゾールSAS-296 5部にアクリラクロール原体12部を溶解させたもの、および2%キサンタンガム水溶液10部を加え、TKオートホモミキサーを用い、5000rpmで20分間攪拌して均一な水性懸濁製剤を得た。

【0028】実施例5～6
実施例4の製剤組成のうち、ポリビニルアルコール、高沸点溶剤を表1に示したとおりにした以外は実施例4に準じて調製し、水性懸濁製剤を得た。

【0029】実施例7
水42.5部に平均重合度1700、ケン化度87.0～89.0モル%のポリビニルアルコール(商品名「クラレポバールPVA-217EE」株式会社クラレ製)2部を溶解し、ベンスメフロンメチル原体0.5部、あらかじめハイゾールSAS-LH 10部とナタネ油5部の混合液にジメビレート原体30部を溶解させたもの、およびプロピレングリコール 5部を加え、ダイノミルKDL型を用いて粉砕液の平均粒子径が $4\mu\text{m}$ になるように微粉砕した。このとき粉砕液の温度が 20°C を超えないように冷却しながら粉砕を行った。

【0030】なお、粉砕用メディアとしては直径0.7～1.2mmの硬質ガラスビーズを用いた。この粉砕液に2%キサンタンガム水溶液5部を加え、スリーワンモータを用いて均一に混合して水性懸濁製剤を得た。

【0031】実施例8～9
実施例7の製剤組成のうち、ポリビニルアルコール、高沸点溶剤を表1に示したとおりにした以外は実施例7に準じて調製し、水性懸濁製剤を得た。

【0032】実施例10

水62.3部に平均重合度500、ケン化度72.5～74.5モル%のポリビニルアルコール(商品名「クラレポバールPVA-505」株式会社クラレ製)4部を溶解し、イマゾスルフロンの原体1.7部、ヒリブチカルブ原体12部、エチレングリコール3部を加え、4筒式サンドグラインダー(アイメックス株式会社製)を用いて粉砕液の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ になるように微粉砕した。

【0033】なお、粉砕用メディアとしては直径0.7～1.2mmの硬質ガラスビーズを用いた。この粉砕液にイソパラフィン10部、2%キサンタンガム水溶液7部を加え、TKオートホモミキサーを用いて均一に混合して水性懸濁製剤を得た。

【0034】実施例11～12
実施例10の製剤組成のうち、ポリビニルアルコール、高沸点溶剤を表1に示したとおりにした以外は実施例10に準じて調製し、水性懸濁製剤を得た。

【0035】実施例13
水65.2部に平均重合度500、ケン化度80.0～83.0モル%のポリビニルアルコール(商品名「クラレポバールPVA-405」株式会社クラレ製)1部を溶解し、ベンスルフロンのメチル原体3.5部、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム(商品名「クニピアG」クニミネ工業株式会社製)0.3部、エチレングリコール5部、流動パラフィン15部を加え、4筒式サンドグラインダーを用いて粉砕液の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ になるように微粉砕した。

【0036】なお、粉砕用メディアとしては直径0.7～1.2mmの硬質ガラスビーズを用いた。この粉砕液に2%キサンタンガム水溶液10部を加え、TKオートホモミキサーを用いて均一に混合して水性懸濁製剤を得た。

【0037】実施例14
水65部に平均重合度2000、ケン化度87.0～89.0モル%のポリビニルアルコール(商品名「クラレポバールPVA-220」株式会社クラレ製)1.5部を溶解し、テニルクロール原体12.5部、プロピレングリコール3部を加え、4筒式サンドグラインダーを用いて粉砕液の平均粒子径が $2\mu\text{m}$ になるように微粉砕した。

【0038】なお、粉砕用メディアとしては直径0.7～1.2mmの硬質ガラスビーズを用いた。この粉砕液にヒマシ油10部、2%キサンタンガム水溶液8部を加え、TKオートホモミキサーを用い、5000rpmで20分間攪拌して、均一に混合して水性懸濁製剤を得た。

【0039】比較例1
水41.8部に界面活性剤としてポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテル1部を溶解し、ベンスルフロンのメチル原体1.4部、テニルクロール原体4.2部とア

ロビレングリコール5部を加え、ダイノミルKDL型を用いて粉砕液の平均粒子径が3 μ mになるように微粉砕した。

【0040】なお、粉砕用メディアとしては直径0.7～1.2mmの硬質ガラスビーズを用いた。この粉砕液にあらかじめフタル酸ジトリデシル25部とソルベッソ150.10部の混合液にシハロホップブチル原体3.6部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル5部を溶解したものを加え、TKオートホモミキサーを用い、5000rpmで20分間攪拌する。その後、2%キサンタンガム水溶液3部を加え、スリーワンモータを用いて均一に混合して水性懸濁製剤を得た。

【0041】比較例2～3

表2に示した高沸点溶剤を用いた以外は比較例1に準じて調製した。

【0042】比較例4

実施例4の平均重合度1000、ケン化度87.0～89.0モル%のポリビニルアルコールにかえて界面活性剤としてポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー5部を用い、水を67.4部にした以外は実施例4と同じ組成物と操作により均一な水性懸濁製剤を得た。

【0043】比較例5～6

表2に示す高沸点溶剤を用いた以外は比較例4に準じて調製した。

【0044】比較例7

実施例7の平均重合度1700、ケン化度87.0～89.0モル%のポリビニルアルコールにかえて界面活性剤としてポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル（商品名「SOPROPHOR BSU」ローヌ・プーラン社製）3部を用い、水を41.5部にした以外は実施例7と同じ組成物と操作により均一な水性懸濁製剤を得た。

【0045】比較例8～9

表2に示した高沸点溶剤を用いた以外は比較例7に準じて調製した。

【0046】比較例10

実施例10の平均重合度500、ケン化度72.5～74.5モル%のポリビニルアルコールにかえて界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部を用い、水を60.3部にした以外は実施例10と同じ組成物と操作により均一な水性懸濁製剤を得た。

【0047】比較例11～12

表2に示す高沸点溶剤を用いた以外は比較例10に準じて調製した。

【0048】比較例13

実施例13の平均重合度500、ケン化度80.0～83.0モル%のポリビニルアルコールにかえて界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（日本乳化剤株式会社製）5部を用い、水を61.2部にした以外は実施例13と同じ組成物と操作により均一な水性懸濁製剤を得た。

【0049】比較例14

実施例14の平均重合度2000、ケン化度87.0～89.0モル%のポリビニルアルコールにかえて界面活性剤としてポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル（商品名「SOPROPHOR BSU」ローヌ・プーラン社製）7部を用い、水を59.5部にした以外は実施例14と同じ組成物と操作により均一な水性懸濁製剤を得た。

【0050】

【発明の効果】本発明の湛水下水田の直接散布用水性懸濁製剤を実施することにより、次のような作用効果がもたらされる。第1に除草活性成分、特にスルホニルウレア系除草剤の安定性がよい。第2に散布時に薬剤が稲体に付着することがないため稲に対する薬害が少なく、しかも高い除草効果を示す。第3に田面水中での除草活性成分の拡散性と到達性がよく、広範囲にわたって均一に速くひろがり、風による吹き寄せもなく安定した除草効果が得られる。第4に水を分散媒とした製剤であるため、発火性、引火性などの危険が少なく、人体に対する刺激性、臭気による環境衛生上の問題がない。第5に代かき作業時以降の何れの時期においても散布でき、水で希釈することなく薬剤を容器に入れたまま畦畔より滴下するか、入水時に水口に滴下して流入水と共に流し込むだけでよく、薬剤散布作業が省力化できる。

【0051】次に試験例により本発明の水性懸濁製剤の有用性を示す。

【0052】試験例1 除草活性成分安定性試験

実施例に準じて調製した水性懸濁製剤をガラス瓶に入れて密封し、40℃で90日保管した後、それぞれの除草活性成分の残存率を下記の式により算出した。なお、各除草活性成分は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）あるいはガスクロマトグラフィー（GC）により分析した。その結果は表1～表2に示す。

【0053】

【数1】

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{40^\circ\text{C、90日後の除草活性成分量}}{\text{農付前の除草活性成分量}} \times 100$$

【0054】試験例2 水稻付着および薬害試験

1/5000アールのワグネルポットに水田土壌を充填し、水を加えて化成肥料（N:P:K=17:17:1

7）2gを混入し代かきを行った後、2.5葉期の水稲苗（品種：日本晴）をポットあたり2本移植した。試験は1処理区3ポット（合計6本）で実施し、水稻移植5

日後に実施例に準じて調製した水性懸濁剤50μlを
 水稻の第2葉の葉身中央部に葉面より1cmの高さから
 マイクロシリンジで滴下して葉身に薬剤が付着した株数
 を調査した。また薬剤処理5日後に下記の基準により水
 稻薬害程度を調査した(表1～表2中の薬害程度は6株
 の平均値)。結果は表1～表2に示す。

【0055】調査基準

- 0: 薬害なし
- 1: 付着部に薬痕が残る
- 2: 付着葉の1/4以下が褐変
- 3: 付着葉の1/4～1/2が褐変
- 4: 付着葉の1/2～3/4が褐変
- 5: 付着葉の3/4以上が褐変
- 6: 付着葉が枯死
- 7: 付着葉が枯死し、さらに新葉(第4葉)の1/2以下が褐変
- 8: 付着葉が枯死し、さらに新葉(第4葉)の1/2以上が褐変
- 9: 付着葉および新葉が枯死
- 10: 稲全体が枯死

【0056】試験例3 拡散性試験

1区画の面積が9-(3m×3m)の試験区(湛水深5cm)を作り、その中央(A点)に実施例に準じて調製し

た試料を水面から1mよりピペットで表3～表4に示した処理薬量の面積相当量を直接滴下した。処理1時間後及び処理3時間後に試験区の中央(A点)および4隅(B～E点の各地点)についての水深5cm～水面までの水をおのおの20mlずつ採取し、水中の除草活性成分濃度をHPLCにて分析した。

【0057】なお、水の採取は、内径1cm長さ8cmのガラス管を用い、田面水へガラス管を深さ5cmまで静かに入れ、ガラス管上部にゴム栓をし、静かに引き抜き、田面水約4mlを採取し、この操作を同一地点で5回繰り返して、1地点あたり合計20mlの水を採取する方法を用いた。そして、拡散性は、次式により除草活性成分が試験区内の水中に均一に拡散した場合の理論水中濃度に対する割合で示した。

【0058】

【数2】

$$\text{拡散性 (\%)} = \frac{\text{各地点における水中濃度}}{\text{理論水中濃度}} \times 100$$

【0059】結果は表3～表4に示す。

【0060】

【表1】

試験区	除草活性成分	添加量 %	ポリビニルアルコール		高沸点溶剤	添加量 %	除草活性成分の安定性	水稲付着及び薬害試験	
			平均重合度	ケン化度 モル%			40℃90日後残存率(%)	薬剤付着株数	薬害程度
本 発 明 区	実施例 1	ベンスルフロンメチル テニルクロール シハロホップブチル	1.4 4.2 3.6	500 80.0~83.0 クラレポバールPVA-405	3	フタル酸ジトリデシル ソルベッソ150	25 10	96 100 100	0 0
	実施例 2	ベンスルフロンメチル テニルクロール シハロホップブチル	1.4 4.2 3.6	300 86.5~89.5 クラレポバールPVA-203	3	フタル酸ジトリデシル イソパラフィン	25 10	95 100 99	0 0
	実施例 3	ベンスルフロンメチル テニルクロール シハロホップブチル	1.4 4.2 3.6	1700 82.0~84.0 クラレポバールPVA-317	3	ソルベッソ150	35	96 100 100	0 0
	実施例 4	ピラゾスルフロンエチル プレチラクロール	0.6 12	1000 87.0~89.0 クラレポバールPVA-210	3	ハイゾールSAS-296	5	95 99	0 0
	実施例 5	ピラゾスルフロンエチル プレチラクロール	0.6 12	300 78.5~81.5 クラレポバールPVA-403	3	ジイソプロピルナフタレン	5	96 100	0 0
	実施例 6	ピラゾスルフロンエチル プレチラクロール	0.6 12	500 86.5~89.5 クラレポバールPVA-205	3	アジピン酸イソブチル	5	94 98	1 0
	実施例 7	ベンスルフロンメチル ジメビペレート	0.5 30	1700 87.0~89.0 クラレポバールPVA-217EE	2	ハイゾールSAS-LH ナタネ油	10 5	96 100	0 0
	実施例 8	ベンスルフロンメチル ジメビペレート	0.5 30	2000 78.0~81.0 クラレポバールPVA-420	2	ソルベッソ200 ナフテゾール	10 5	97 99	0 0
	実施例 9	ベンスルフロンメチル ジメビペレート	0.5 30	300 78.5~81.5 クラレポバールPVA-403	2	ハイゾールF	15	96 100	0 0
	実施例 10	イマゾスルフロン ポリブチカルブ	1.7 12	500 72.5~74.5 クラレポバールPVA-505	4	イソパラフィン	10	98 100	0 0
	実施例 11	イマゾスルフロン ポリブチカルブ	1.7 12	1000以下 69.5~72.5 クラレポバールL-8	4	米ヌカ油脂肪酸メチルエステル	10	95 99	0 0
	実施例 12	イマゾスルフロン ポリブチカルブ	1.7 12	1300 82.5~84.5 クラレポバールPVA-613	4	アルケンL	10	96 99	1 0
	実施例 13	ベンスルフロンメチル	3.5	500 80.0~83.0 クラレポバールPVA-405	1	流動パラフィン	15	96	1 0
	実施例 14	テニルクロール	12.5	2000 87.0~89.0 クラレポバールPVA-220	1.5	ヒマシ油	10	97	0 0

【0061】

【表2】

試験区	除害活性成分	添加量 %	界面活性剤	添加量 %	高沸点溶剤	添加量 %	除害活性成分の安定性	
							40℃90日後残存率 (%)	水素付着及び薬害試験程度
比較例 1	ペンシルフロノンメチル テニルグロール シハロホップブチル	1.4 4.2 3.8	ポリオキシアルキレンアシルフェニルエーテル POE・スチリルフェニルエーテル	1 5	フタル酸ジトリデシル ソルベッソ150	25 10	38 99	6 7
比較例 2	ペンシルフロノンメチル テニルグロール シハロホップブチル	1.4 4.2 3.8	ポリオキシアルキレンアシルフェニルエーテル POE・スチリルフェニルエーテル	1 5	フタル酸ジトリデシル イソパラフィン	25 10	42 100	6 8
比較例 3	ペンシルフロノンメチル テニルグロール シハロホップブチル	1.4 4.2 3.8	ポリオキシアルキレンアシルフェニルエーテル POE・スチリルフェニルエーテル	1 5	ソルベッソ150	35	32 100 98	6 9
比較例 4	ピラジスルフロノンエチル プレチラクロール	0.8 12	POE・POPプロックポリマー	5	ハイソールSAS-298	5	40 98	6 6
比較例 5	ピラジスルフロノンエチル プレチラクロール	0.8 12	POE・POPプロックポリマー	5	ジイソプロピルナフタレン	5	35 99	6 8
比較例 6	ピラジスルフロノンエチル プレチラクロール	0.8 12	POE・POPプロックポリマー	5	アジピン酸イソブチル	5	42 98	6 8
比較例 7	ジメピベレート ペンシルフロノンメチル	0.5 30	POE・トリスチリルフェニルエーテル	3	ハイソールSAS-LH ナタネ油	10 5	18 97	6 7
比較例 8	ジメピベレート ペンシルフロノンメチル	0.5 30	POE・トリスチリルフェニルエーテル	3	ソルベッソ200 ナフテン	10 5	29 98	6 8
比較例 9	ジメピベレート ペンシルフロノンメチル	0.5 30	POE・トリスチリルフェニルエーテル	3	ハイソールF	15	25 99	6 9
比較例 10	イマゾスルフロ ピリプチカルブ	1.7 12	POE・ニルフェニルエーテル ドデシルベンゼンホルホン酸トリウム	5 1	イソパラフィン	10	45 98	6 7
比較例 11	イマゾスルフロ ピリプチカルブ	1.7 12	POE・ニルフェニルエーテル ドデシルベンゼンホルホン酸トリウム	5 1	米タカ油脂肪酸メチルエステル	10	42 96	6 6
比較例 12	イマゾスルフロ ピリプチカルブ	1.7 12	POE・ニルフェニルエーテル ドデシルベンゼンホルホン酸トリウム	5 1	アルケナL	10	35 98	6 8
比較例 13	ペンシルフロノンメチル	3.5	POE・ニルフェニルエーテル	5	流動パラフィン	15	40	6 7
比較例 14	テニルグロール	12.5	POE・トリスチリルフェニルエーテル	7	ヒマシ油	10	99	6 5

【0062】

【表3】

試験区	除染活性成分	添加量 %	ポリビニルアルコール 平均重合度 ケン化度 モル%	添加量 %	高沸点溶剤	処理1時間後 拡散性 (%)					処理3時間後 拡散性 (%)					処理量
						A 点	B 点	C 点	D 点	E 点	A 点	B 点	C 点	D 点	E 点	
実施例 1	ペンシルフロロメチル	1.4	500 80.0~83.0	25	フタル酸ジトリデシル	108	96	89	92	96	98	101	91	97	103	50ml/a相当
	デニルクロール	4.2	クラレポバールPVA-405	3	ソルベッソ150	101	93	92	89	88	95	98	89	92	100	50ml/a相当
	シハロホップブチル	3.6				105	95	89	90	93	97	104	93	89	95	
実施例 2	ペンシルフロロメチル	1.4	300 86.5~89.5	25	フタル酸ジトリデシル	98	85	95	102	88	95	90	100	98	92	50ml/a相当
	デニルクロール	4.2	クラレポバールPVA-203	3	イソパラフィン	95	98	96	93	89	92	97	92	94	96	50ml/a相当
	シハロホップブチル	3.6				105	99	92	88	90	102	95	96	91	93	
実施例 3	ペンシルフロロメチル	1.4	1700 82.0~84.0	35	ソルベッソ150	96	103	95	98	91	94	98	102	97	95	50ml/a相当
	デニルクロール	4.2	クラレポバールPVA-317	3		98	85	90	93	95	96	89	96	95	93	50ml/a相当
	シハロホップブチル	3.6				103	90	98	94	93	100	93	95	92	91	
実施例 4	ペンシルフロロメチル	0.6	1000 87.0~89.0	5	ハイゾールSAS-	101	95	100	95	92	97	93	105	98	94	50ml/a相当
	プレチラクロール	12	クラレポバールPVA-210	3	298	95	98	96	90	94	98	95	98	92	90	50ml/a相当
	ピラソスフロロメチル	0.6	300 78.5~81.5	3	ジイソプロピルナ	104	89	95	97	88	98	98	93	96	95	50ml/a相当
実施例 5	プレチラクロール	12	クラレポバールPVA-403	3	フタレン	95	91	88	90	91	97	95	90	89	92	50ml/a相当
	ピラソスフロロメチル	0.6	500 86.5~89.5	3	アジピン酸イソブ	95	96	95	91	93	97	98	99	86	98	50ml/a相当
	プレチラクロール	12	クラレポバールPVA-206	3	チル	102	105	98	95	87	98	103	97	102	98	50ml/a相当
実施例 6	ペンシルフロロメチル	0.5	1700 87.0~89.0	2	ハイゾールSAS-LH	107	93	90	89	92	102	98	95	90	98	100ml/a相当
	ジメビベレート	30	クラレポバールPVA-217EE	2	ナタネ油	103	91	96	90	95	98	95	94	92	97	100ml/a相当
	ペンシルフロロメチル	0.5	2000 78.0~81.0	2	ソルベッソ200	99	98	93	92	102	98	89	101	95	98	100ml/a相当
実施例 7	ジメビベレート	30	クラレポバールPVA-420	2	ナフテソール	101	90	94	92	98	95	93	97	90	98	100ml/a相当
	ペンシルフロロメチル	0.5	300 78.5~81.5	2	ハイゾールF	102	94	95	97	95	97	98	101	95	98	100ml/a相当
	ジメビベレート	30	クラレポバールPVA-403	2		98	90	96	91	88	94	92	94	95	97	50ml/a相当
実施例 8	イマノスルフロロ	1.7	500 72.5~74.5	4	イソパラフィン	103	92	97	95	90	89	85	93	97	89	50ml/a相当
	ピリプチカルブ	12	クラレポバールPVA-505	4		99	93	91	93	91	98	98	98	94	93	50ml/a相当
	イマノスルフロロ	1.7	1000以下 69.5~72.5	4	米ヌカ油脂肪酸メ	97	94	88	85	82	88	88	104	89	97	50ml/a相当
実施例 9	ピリプチカルブ	12	クラレポバールL-8	4	チルエステル	99	90	95	93	92	98	95	97	83	95	50ml/a相当
	イマノスルフロロ	1.7	1300 82.5~84.5	4	アルケンL	98	85	93	97	91	94	88	98	102	90	50ml/a相当
	ピリプチカルブ	12	クラレポバールPVA-813	4		98	90	91	93	88	94	91	95	97	93	50ml/a相当
実施例 10	ペンシルフロロメチル	3.5	500 80.0~83.0	1	流動パラフィン	103	94	92	88	91	102	92	98	91	95	20ml/a相当
	デニルクロール	12.5	クラレポバールPVA-405	1.5	ヒマシ油	110	90	93	84	91	96	94	97	89	93	20ml/a相当
			クラレポバールPVA-220													

試験区	除草活性成分	添加量%	界面活性剤	添加量%	高沸点溶剤	処理1時間後 拡散性 (%)					処理3時間後 拡散性 (%)					処理量
						A点	B点	C点	D点	E点	A点	B点	C点	D点	E点	
比較例 1	ベンズルフロンメチル チニルクロール シハロホップアチル	1.4 4.2 3.6	ポリオキシアルキレンアシルフェニル エーテル POEスチリルフェニルエーテル	1 6	フタル酸ジトリチル ソルベッソ150	155 10	40 178	35 22	28 34	47 29	130 150	80 48	77 58	65 45	83 56	50ml/a相当
比較例 2	ベンズルフロンメチル チニルクロール シハロホップアチル	1.4 4.2 3.6	ポリオキシアルキレンアシルフェニル エーテル POEスチリルフェニルエーテル	1 6	フタル酸ジトリチル イソパラフィン	148 10	37 167	49 28	38 41	31 27	126 108	75 60	86 71	72 54	69 77	50ml/a相当
比較例 3	ベンズルフロンメチル チニルクロール シハロホップアチル	1.4 4.2 3.6	ポリオキシアルキレンアシルフェニル エーテル POEスチリルフェニルエーテル	1 6	ソルベッソ150	185 35	42 207	38 31	43 28	31 27	140 125	68 62	70 52	65 39	71 48	50ml/a相当
比較例 4	ピラジスルフロネチ プレチラクロール	0.6 12	POE・POPブロックポリマー	5	ハイズールSAS- 208	218 5	61 230	41 36	33 28	47 25	124 120	75 68	80 77	83 62	77 52	50ml/a相当
比較例 5	ピラジスルフロネチ プレチラクロール	0.6 12	POE・POPブロックポリマー	5	ジイソプロピルナ フタレン	270 5	37 183	24 42	18 18	27 25	140 125	70 65	65 57	62 57	70 62	50ml/a相当
比較例 6	ピラジスルフロネチ プレチラクロール	0.6 12	POE・POPブロックポリマー	5	アジピン酸イソブ チル	195 5	30 188	24 18	38 23	21 37	125 140	62 45	58 53	70 62	49 55	50ml/a相当
比較例 7	ベンズルフロンメチル ジメビベレート	0.5 30	POEトリスチリルフェニルエーテル	3	ハイズールSAS-LH ナタネ油	179 5	24 195	35 13	21 22	19 28	128 118	68 78	70 80	60 58	67 65	100ml/a相当
比較例 8	ベンズルフロンメチル ジメビベレート	0.5 30	POEトリスチリルフェニルエーテル	3	ソルベッソ200	207 5	18 164	42 23	35 37	28 18	140 130	48 65	70 73	65 48	50 50	100ml/a相当
比較例 9	ベンズルフロンメチル ジメビベレート	0.5 30	POEトリスチリルフェニルエーテル	3	ナフチソール	147 15	25 175	31 40	23 35	20 21	125 115	66 67	58 66	63 68	60 49	100ml/a相当
比較例 10	イマノスルフロ ピリブチカルブ	1.7 12	POE/ニルフェニルエーテル	5	ハイズールP	208 17	17 24	40 27	35 21	36 29	130 130	68 65	70 66	64 70	64 68	50ml/a相当
比較例 11	イマノスルフロ ピリブチカルブ	1.7 12	POE/ニルフェニルエーテル	5	イソパラフィン	177 165	28 40	33 23	21 19	18 22	120 118	60 70	68 76	75 65	68 62	50ml/a相当
比較例 12	イマノスルフロ ピリブチカルブ	1.7 12	POE/ニルフェニルエーテル	5	メタカ油脂肪酸メ チルエステル	188 10	31 47	24 29	28 33	38 41	125 135	65 60	75 58	58 69	61 72	50ml/a相当
比較例 13	ベンズルフロンメチル ピリブチカルブ	3.5 12	POE/ニルフェニルエーテル	5	アルケンL	230 15	18 185	29 24	40 17	23 28	128 128	68 50	48 43	72 61	62 70	50ml/a相当
比較例 14	チニルクロール	12.5	POEトリスチリルフェニルエーテル	7	流動パラフィン ヒマシ油	240 10	16 53	23 48	35 67	24 55	140 140	53 48	67 67	55 55	20ml/a相当 20ml/a相当	

THIS PAGE BLANK (USPTO)